

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05014686 **Image available**
MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

PUB. NO.: 07-307286 [JP 7307286 A]

PUBLISHED: November 21, 1995 (19951121)

INVENTOR(s): CHIYOU KOUYUU

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-124171 [JP 94124171]

FILED: May 13, 1994 (19940513)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a uniform crystalline silicon semiconductor thin-film by thermally diffusing nickel in low concentration into an amorphous silicon film, uniformly removing hydrogen in the amorphous silicon film sufficiently and carrying out laser annealing.

CONSTITUTION: An amorphous silicon film 12 is formed onto a glass substrate 11 through a plasma CVD method, and a surface is oxidized, thus forming an oxide film 13. A nickel salt layer 14 is shaped onto the oxide film 13 through spin-drying, nickel is diffused into the amorphous silicon film 12 through heating at a temperature of 500 deg.C or lower in a nitrogen atmosphere, and the removal of hydrogen is promoted owing to the catalytic effect of nickel. A KrF excimer layer (a wavelength of 248nm and pulse width of 30nsec) is applied in a power degree of 200-350mJ/cm(sup 2) in atmospheric air or an oxygen atmosphere. Accordingly, a crystalline silicon semiconductor thin-film 16 having excellent uniformity can be manufactured.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-307286

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/20				
29/786				
21/336				
		9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-124171

(22) 出願日 平成6年(1994)5月13日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

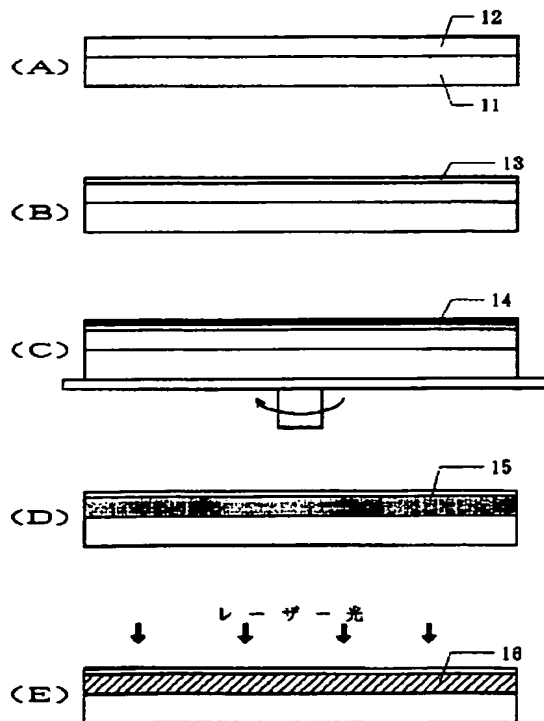
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体の作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶性の均一なシリコン膜をレーザー光の照射によって得る。

【構成】 水素を含有するアモルファスシリコン中にニッケルを拡散させ、550℃以下の熱アニールをおこなうことによって、アモルファスシリコン中の水素の離脱を促進させる。このようにして、アモルファスシリコン中の水素濃度を十分に低くしたのち、レーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することによって、結晶性シリコン膜を得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素を含有するアモルファスシリコン膜を形成する第 1 の工程と、

前記アモルファスシリコン膜中に低濃度のニッケルを 50℃以下の温度で熱的に拡散せしめることによって、水素の離脱を促進せしめる第 2 の工程と、

前記アモルファスシリコン膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することによって、該アモルファスシリコン膜を結晶化せしめる第 3 の工程と、を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 の第 1 の工程において、アモルファスシリコン膜はプラズマ CVD 法によって形成されることを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 3】 請求項 1 の第 1 の工程の前に、ニッケルもしくはその化合物の層を形成する工程を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 4】 請求項 1 の第 1 および第 2 の工程の間に、ニッケルもしくはその化合物の層を形成する工程を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 5】 請求項 1 の第 3 の工程において、レーザー光として、紫外線エキシマーレーザーを用いることを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 6】 水素を含有するアモルファスシリコン膜と、前記アモルファスシリコン膜に密着し、もしくは、実質的に密着してニッケルもしくはニッケル化合物の層を形成する第 1 の工程と、

前記アモルファスシリコン膜を 500℃以下の温度で熱アニールする第 2 の工程と、

前記アモルファスシリコン膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することによって、該アモルファスシリコン膜を結晶化せしめる第 3 の工程と、を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 7】 請求項 6 の第 1 の工程において、ニッケルもしくはニッケル化合物の層はスパッタリング法によって形成されることを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 8】 請求項 6 の第 1 の工程において、ニッケルもしくはニッケル化合物の層はスピンコーティング法によって形成されることを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 9】 請求項 6 の第 1 の工程において、ニッケルもしくはその化合物の層は、アモルファスシリコン膜の上に形成され、かつ、アモルファスシリコン膜とニッケルもしくはニッケル化合物の層の間には、前記アモルファスシリコン膜を酸化することによって得られた酸化物が存在することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 10】 水素を含有するアモルファスシリコン膜と、ニッケルもしくはニッケル化合物の層と、前記アモルファスシリコン膜およびニッケルもしくはニッケル化合物の層との間に、厚さ 100～500 Å の緩衝層を形成する第 1 の工程と、

2

前記アモルファスシリコン膜を 550℃以下の温度で熱アニールする第 2 の工程と、

前記アモルファスシリコン膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射することによって、該アモルファスシリコン膜を結晶化せしめる第 3 の工程と、を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 11】 請求項 10 の第 1 の工程において、該緩衝層は酸化珪素を主たる成分とすることを特徴とする半導体の作製方法。

10 【請求項 12】 請求項 10 の第 1 の工程において、ニッケルもしくはその化合物の層は、アモルファスシリコン膜の上に形成されることを特徴とする半導体の作製方法。

【請求項 13】 請求項 10 の第 2 及び第 3 の工程の間に、ニッケルもしくはその化合物の層および緩衝層を除去する工程を有することを特徴とする半導体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体、特に薄膜状シリコン半導体とそれを用いた半導体装置及びそれらの作製方法に関する。

【0001】

【従来の技術】従来、薄膜トランジスタ (TFT) 等の薄膜デバイスに用いられる結晶性シリコン半導体薄膜を得る方法としてレーザーアニール法および固相成長法

(熱アニール法) が知られている。後者は、プラズマ CVD 法や減圧 CVD 法、光 CVD 法、スパッタリング法等の手段によって堆積されたアモルファス状態のシリコン膜を高温でアニールするものであり、前者は、アモルファス状態のシリコン膜にレーザー光を照射することによって、瞬時に結晶化せしめるものである。

30 【0002】特にレーザーアニール法によって得られる結晶性シリコン膜を用いて作製された TFT は、固相成長法によって得られた結晶性シリコン膜を用いて作製された TFT に比較して、モビリティが高く、しきい値電圧の絶対値が小さいという利点があった。また、固相成長法においては、最低でも 600℃の温度が要求されるのに対し、レーザーアニール法では、最高プロセス温度が 550℃以下の低いものであるので、基板として高価な石英を用いる必要がない。すなわち、基板にコストの低い無アルカリガラスが使用でき、TFT の集積回路の低コスト化に適したものであった。

40 【0003】レーザーアニール法に用いるレーザーとしては、アルゴンイオンレーザーのごとき連続発振レーザーを用いることも可能であるが、大出力のパルスレーザーを用いる方が量産性の点で優れている。量産性を高めるためには、パルスレーザーのビームを長方形もしくは線状に加工し、基板を移動させてレーザー光を走査する方法が採られている。

50

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パルスレーザーによるレーザーアニール法の欠点は、得られるTF T特性のバラツキが大きいことであった。この原因を研究した本発明人は、アモルファスシリコン膜の水素出しが不十分なためであるという結論を得た。従来、レーザーアニールの前には、非水素雰囲気において、400～550℃、例えば450℃で1時間程度の熱アニールをおこなうことにより、水素出しをおこなっていた。しかし、本発明人の分析の結果、この程度の熱アニールでは、シリコン-水素結合を断ち切るには不十分で、シリコン膜中の水素を完全に除去するには至らないことが分かった。

【0005】特に、モノシラン(SiH_4)等を原料として、比較的、低温で成膜できるプラズマCVD法や光CVD法においては、膜に残留する水素の濃度は大きく、容易に除去できないものであった。加えて、膜内において水素濃度の分布が不均一であった。このため、シリコン膜で吸収されるレーザー光が場所によってまちまちであり、これが、TF T特性のバラツキの第1の原因であった。

【0006】さらに、膜内に水素が多数残存した水素は、レーザーアニールの最初の1ショットで、膜外に離脱するが、その際に無数の孔を形成して離脱するため、膜の表面が荒れ、その後続くレーザー光の第2ショット以降の光の吸収が場所によって不均一となった。これが、TF T特性のバラツキの第2の原因であった。このように、従来の方法では、アモルファスシリコン膜の水素出しが完全におこなえなかったために、TF T特性がばらつくこととなった。本発明はアモルファスシリコン膜の水素出しを均一に、かつ、十分におこない、その後レーザーアニールをおこなうことによって、均一な結晶性シリコン半導体薄膜を得ることを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明においては、アモルファスシリコン膜の水素出しを十分におこなうために、アモルファスシリコン膜に水素離脱を促進させる触媒元素を拡散させることを特徴とする。本発明人の研究の結果、ニッケルはアモルファスシリコン膜中においては非常に拡散速度が早く、かつ、拡散に際して、シリコン-水素結合を断ち切り、アモルファスシリコン中の水素を離脱させる上で有効であることが明らかになった。ニッケルのアモルファスシリコン中での拡散速度は、単結晶シリコン中におけるものよりはるかに早い。この差異を説明するには、ニッケルのアモルファスシリコン中の拡散が、単なる、侵入型拡散ではなく、ニッケルがシリコン-水素結合の水素を置換しつつ、拡散していると推定せざるをえない。

【0008】この方法によれば、比較的、水素濃度の低い、減圧CVD法によって堆積されたアモルファスシリ

コン膜のみならず、水素濃度の高い、プラズマCVD法や光CVD法によって堆積されたアモルファスシリコン膜中の水素濃度も十分に低減せしめることができる。ニッケルをアモルファスシリコン膜に拡散させるには、最も簡単な方法としては、アモルファスシリコン膜の上もしくは下に密着して、ニッケルもしくはニッケル化合物層を形成し、その後、400～500℃の熱アニール処理を施せばよい。この際、熱アニール温度が500℃以上の場合には、アモルファスシリコン膜が結晶化してしまうおそれがあるので、注意が必要である。

【0009】あるいは、アモルファスシリコン膜とニッケルもしくはニッケル化合物層との間に酸化珪素等の材料によって厚さ100～500Åの緩衝層を設け、アモルファスシリコンに拡散するニッケルの濃度を制御することもできる。前者の方法では、ニッケルもしくはニッケル化合物層からアモルファスシリコン膜に拡散するニッケルの量は、ニッケルもしくはニッケル化合物層の厚さ以外にはほとんど制御できなかったのに対し、この場合には、バリア層の厚さ、その後の熱アニール温度・時間によって制御可能である。この場合には、アモルファスシリコン膜に侵入するニッケルの濃度は比較的低いため、550℃以下であれば、結晶化は進行しない。一方、温度が高ければ、それだけ水素離脱を促進させることができ、効果的である。

【0010】アモルファスシリコン膜上に、緩衝層とニッケルもしくはニッケル化合物層を形成する場合には、ニッケルを拡散する工程が終了したのちに、ニッケルもしくはニッケル化合物層を除去してしまえば、その後の工程によって、ニッケルもしくはニッケル化合物層からシリコン膜中に不要なニッケルが侵入することもない。また、緩衝層もその際に除去できる。

【0011】ニッケルもしくはニッケル化合物層を形成するには、ニッケルを含有した溶液を塗布したのち、乾燥させる方法(例えば、スピンコーティング法やディッピング法)や、ニッケルもしくはニッケル化合物をスパッタリング法によって成膜する方法、あるいは、ガス状の有機ニッケルを熱・光やプラズマによって分解・堆積させる方法(気相成長法)を用いればよい。いずれの方法も、層の厚さは必要とするニッケルの量によって決定すればよい。一般に、シリコン膜中において、許容されるニッケルの濃度は 1×10^{13} 原子/ cm^3 以下であるので、ニッケルもしくはニッケル化合物層の厚さは、極めて薄いものとなる。したがって、実際には膜状とはならない場合もある。

【0012】ニッケルもしくはニッケル化合物層をスパッタリング法によって堆積する場合には、スパッタリングターゲットの素材としては、ニッケル単体以外に、珪化ニッケルを用いてもよい。ニッケルもしくはニッケル化合物層を形成する方法のうち、溶液の塗布・乾燥による方法に関しては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等

を用いればよい。ここで含有とは、化合物として含ませるといふ意味と、単に分散させることにより含ませるといふ意味との両方を含む。

【0013】溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いる場合、溶質となるニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、磷酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、から選ばれたものが用いられる。また、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロコホルム、エーテルから選ばれたものが用いる場合は、ニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものをものを用いることができる。もちろん、その他の溶媒・溶質を用いてもよい。

【0014】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。なお、触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。または酸化膜形成用の溶液を用いるのでもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社のOCD (Ohka Diffusion Source) がある。このOCD溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200℃程度で

ベークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。この酸化珪素膜中にニッケルを含有させることにより、アモルファスシリコン膜にニッケルを拡散させることができる。

【0015】なお、溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、アモルファスシリコン膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、100Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【0016】また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、アモルファスシリコン膜に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布すると効果的でよい。しかし塗布量が多すぎる場合には逆にアモルファスシリコン中の触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要

である。

【0017】溶液に含ませるニッケルの量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200ppm~1ppm、好ましくは50ppm~1ppm (重量換算) とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。以上のような手段によって、ニッケルをアモルファスシリコン膜中に拡散せしめ、水素出しをおこなった後、レーザーアニールをおこなうことによって均一な結晶性のシリコン膜を得ることができた。用いるべきレーザーとしては、各種エキシマーレーザーのごとき紫外線レーザーや、Nd:YAGレーザー、Nd:ガラスレーザー、ルビーレーザーのごとき赤外線。可視光線レーザーがよい。いずれもパルスレーザーであることが好ましい。特に、紫外線のパルスレーザーである各種エキシマーレーザー光は、アモルファスシリコンによって、良く吸収され、量産性が高い。

【0018】

【実施例】

〔実施例1〕本実施例では、アモルファスシリコン中の水素出しを促進させる触媒であるニッケルを酢酸ニッケルというかたちで溶液に含有させて、アモルファスシリコン膜上に塗布し、これを熱アニールすることによって、アモルファスシリコン膜中に拡散させ、水素出しを行い、さらにレーザーアニールにより均一性のよい結晶性シリコン半導体薄膜を作製する例である。本実施例では、その後、作製した結晶性シリコン半導体薄膜を用いて、TFTを得る工程まで説明する。本実施例のTFTは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置のドライバー回路や画素部分に用いることができる。なお、TFTの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般的に薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【0019】図1を用いて、ニッケルを導入し、レーザーアニールによって結晶性シリコンを得る工程を説明する。本実施例においては、基板としてコーニング7059ガラスを用いた。また、その大きさは100mm×100mmとした。まず、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために下地の酸化シリコン膜 (図示せず) が2000Åの厚さにコーティングされたガラス基板11上に、アモルファスシリコン膜をプラズマCVD法やLP-CVD法によって100~1500Åの厚さに成膜した。ここでは、プラズマCVD法によってアモルファスシリコン膜12を500Åの厚さに成膜した。(図1(A))

【0020】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理をおこない、アモルファスシリコン膜表面の洗浄をおこなった。その後、アモルファスシリコン表面を酸化することによって、酸化膜13を15~50

Aに形成した。汚れが無視できる場合には、酸化膜の代わりに自然酸化膜を用いてもよい。(図1(B))
 なお、この酸化膜は極薄のため正確な膜厚は不明である。本実施例では、酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜を形成した。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによっておこなった。この酸化膜の成膜法としては、450~600℃、好ましくは、500~550℃の酸化性雰囲気における熱酸化法を用いるのもよい。また、過酸化水素、もしくは過酸化水素とアンモニアの混合液による処理によって作製してもよい。

【0021】この酸化膜は、ニッケルを添加した酢酸塩溶液を塗布する工程で、アモルファスシリコン膜の表面全体に酢酸塩溶液をゆき渡らせるため、すなわちアモルファスシリコン膜が酢酸塩溶液を弾かないようにする(濡れ性を改善する)ためのものである。アモルファスシリコン膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、アモルファスシリコンが酢酸塩溶液を弾いてしまうので、アモルファスシリコン膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な拡散をおこなうことができない。

【0022】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は25ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液をアモルファスシリコン膜上の酸化膜の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm, 60秒)をおこなう。酢酸塩溶液中におけるニッケル濃度は、1ppm以上好ましくは10ppm以上であれば実用になる。また、溶液として、酢酸ニッケルをイソプロピルアルコールに溶解させたものや、2-エチルヘキサン酸ニッケルをトルエン溶液の如き無極性溶媒に溶かしたものをを用いる場合には酸化膜は不要であり、直接、アモルファスシリコン膜上に触媒元素を導入することができる。

【0023】このニッケル溶液の塗布工程を、1回~複数回行うことにより、スピンドライ後のアモルファスシリコン膜の表面に数~数十Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層14を形成することができる。なお、この層というのは完全な膜になっているとは限らない。(図1(C))

そして、加熱炉において酸素雰囲気中において500℃、1時間の加熱処理をおこなった。この結果、アモルファスシリコン中にニッケルが拡散し、ニッケルの触媒効果のためアモルファスシリコン中の水素出しが促進された。なお、この工程において、アモルファスシリコン膜に含まれるニッケルの濃度は、 1×10^{13} atoms/cm³以下、好ましくは 1×10^{17} atoms/cm³になるようにした。(図1(D))

【0024】以上のように、本実施例においては、アモルファスシリコン膜上にニッケル化合物層を形成する方

法を示したが、アモルファスシリコン膜下にニッケル化合物層を形成する方法を採用してもよい。この場合は、アモルファスシリコン膜の成膜前にニッケルを含有した溶液を用いて、下地膜上にニッケルを導入すればよい。加熱処理により水素出しをおこなったアモルファスシリコン膜15を得たら、次にKrFエキシマレーザ(波長248nm、パルス幅30nsec)を大気中もしくは酸素雰囲気中において200~350mJ/cm²のパワー密度で数ショット照射した。この結果、均一性のよい結晶性シリコン半導体薄膜16が作製できた。なお、このレーザ照射の工程は、赤外光の強光の照射によっておこなってもよい。(図1(E))

【0025】次に、以上のようにして作製した結晶性シリコン半導体薄膜を用いて、TFETを作製する例を示す。図2に本実施例の作製工程の概要を示す。最初に、図1に示す方法によって、結晶化したシリコン膜をエッチングして、島状の領域21を形成した。この島状の領域21はTFETの活性層を構成する。この際には、薄い酸化珪素膜13も除去し、結晶性シリコン膜16の表面を露出せしめた。そして、厚さ800~1500Å、ここでは1200Åの酸化珪素膜22を形成した。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。(図2(A))

【0026】上記酸化珪素膜22は、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150~600℃、好ましくは300~450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1:1~1:3、また、圧力は0.05~0.5torr、RFパワーは100~250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350~600℃、好ましくは400~550℃として形成してもよい。このような方法で得た酸化珪素膜は、その後、酸素もしくはオゾンの雰囲気中400~600℃で30~60分アニールした。

【0027】その後、厚さ2000Å~1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲイト電極23を形成した。アルミニウムにはスカンジウム(Sc)を0.05~0.2重量%ドーピングしておく、加熱等によるヒックの発生を抑制できる。次に基板をpH≒7、1~3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化をおこなった。陽極酸化は、最初、一定電流で220Vまで電圧を上げた後、220Vで1時間保持して終了させた。本実施例では最初の定電流状態では、電圧の上昇速度は2~5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500~3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物24を形成した。(図2(B))

【0028】その後、イオンドーピング法(プラズマド

9

10

ーピング法ともいう) によって、各TFTの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物(燐)を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン(PH₃)を用いた。ドーピング量は、 $1 \times 10^{14} \sim 4 \times 10^{15}$ atoms/cm²、例えば、 1×10^{15} atoms/cm²とした。さらに、図2(C)に示すようにKrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20ns)を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させた(レーザー活性化工程)。レーザーのエネルギー密度は150~400 mJ/cm²、好ましくは200~250 mJ/cm²であった。こうして、N型不純物(燐)領域25、26を形成した。これらの領域のシート抵抗は200~800 Ω/□であった。

【0029】この工程において、レーザー光を用いる代わりに、フラッシュランプを使用して短時間に1000~1200℃(シリコンウェファァーに設置されたモニターの温度)まで上昇させて試料を加熱する、いわゆるRTA(ラピッド・サーマル・アニール、RTP(ラピット・サーマル・プロセス)ともいう)等のいわゆるレーザー光と同等の強光を用いてもよい。その後、全面に層間絶縁物27として厚さ3000~8000 Åの酸化珪素膜を堆積した。ここでは、TEOSと酸素を原料としたプラズマCVD法、もしくはTEOSとオゾン为原料とした減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって厚さ5000 Åに形成した。基板温度は250~450℃、例えば、350℃とした。さらに、成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化シリコン膜を化学的・機械的に研磨した。この方法は、一般にCMP(ケミカル・メカニカル・ポリッシング)法と呼ばれる。(図2(D))

【0030】そして、層間絶縁物27をエッチングして、図2(E)に示すようにTFTのソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線28、29を形成した。最後に、水素中で300~400℃で0.1~2時間アニールして、シリコン膜およびゲイト絶縁膜界面を水素化し、不対電子対をターミネートした。このようにして、TFTが完成した。図2には、単一のTFT素子しか示していないが、基板上には同時により多くのTFTが作製された。本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、 3×10^{15} atoms/cm³程度あるいはそれ以下の、 $1 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{15}$ atoms/cm³であると考えられる。

【0031】本実施例で作製されたTFTは、移動度がNチャネルで150 cm²/Vs以上のものが得られた。またV_{th}も小さく良好な特性を有していることが確認されている。さらに、移動度のバラツキも±10%以内であることが確認されている。このバラツキの少なさは、触媒としてニッケルを添加した加熱処理により十分に水素出しがなされたために由来する。レーザー光のみ

を利用した場合には、Nチャネル型で150 cm²/Vs以上のものを容易に得ることができるが、バラツキが大きく、本実施例のような均一性を得ることができなかった。

【0032】〔実施例2〕本実施例は、実施例1および図1に示す作製方法において、100~500 Åの酸化シリコン膜を設け、ニッケルの拡散を制御する例である。図3を用いて、本実施例によって、結晶性シリコンを得る方法について説明する。まず、下地の酸化シリコン膜(図示せず)が2000 Åの厚さにコーティングされたガラス基板31上に、アモルファスシリコン膜をプラズマCVD法やLPCVD法によって100~1500 Åの厚さに成膜した。ここでは、プラズマCVD法によってアモルファスシリコン膜32を500 Åの厚さに成膜した。(図3(A))

【0033】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理をおこなった。その後、酸化シリコン膜33を、プラズマCVD法もしくはスパッタリング法によって、100~500 Åに成膜した。(図3(B)) この酸化膜33は、ニッケルが急激に拡散しないように制御する役割をする。また、実施例1とは異なり、酸化膜33の存在によって、ニッケルを添加した酢酸塩溶液を塗布する工程で、アモルファスシリコン膜の表面を酸化しなくとも、溶液を均一に塗布することができる。

【0034】つぎに、実施例1と同様に、酢酸ニッケル溶液を表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持した後、そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000 rpm, 60秒)をおこない、酢酸ニッケル層34を形成した。(図3(C))

その後、500~550℃、例えば、550℃で4~8時間の熱処理をおこなった。その結果、アモルファスシリコン中にニッケルが拡散し、水素の離脱が活性化された。この際には、実例1と異なり、酸化珪素膜33が緩衝膜として機能し、ニッケルの急激な拡散を押さえることができた。そのため、熱処理の条件を変化させることにより、ニッケルの拡散速度及び濃度の最適化を図ることができる。加えて、実施例1に比較して、熱アニールの温度が高いため、水素離脱の効果が高かった。この際のアモルファスシリコン膜35中のニッケルの濃度は 1×10^{15} atoms/cm³以下、好ましくは 1×10^{17} atoms/cm³であった。ニッケルの濃度が 1×10^{15} atoms/cm³以上の場合には、500℃以上の加熱ではアモルファスシリコン膜が結晶化したため、好ましくなかった。(図3(D))

【0035】加熱処理により水素出しをおこなったアモルファスシリコン膜35を得た後、緩衝膜(酸化珪素)33をエッチングし、アモルファスシリコン膜35を露出せしめた。そして、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅30ns)を窒素雰囲気中において200~350 mJ/cm²のパワー密度で数ショ

11

ト照射し、結晶性シリコン膜36を得た。レーザー照射の工程は、赤外光の照射によってもよい。(図3(E))

【0036】本実施例においては、アモルファスシリコン膜上にニッケルを導入する方法を示したが、アモルファスシリコン膜下にニッケルを導入する方法を採用してもよい。この場合は、アモルファスシリコン膜の成膜前にニッケルを含有した溶液を用いて、下地膜上にニッケルを導入する。その後、ニッケル層の上に酸化珪素膜を100〜500Åに成膜し、さらにアモルファスシリコン膜を成膜すればよい。また、実施例1および図2のように、本実施例によって得られた結晶性シリコン膜を用いて、TFETを作製した場合には、実施例1と同様に均一性の良いTFETが得られた。

【0037】

【発明の効果】以上に示した手段を用いることによって、均一性の良い結晶性シリコン膜を得ることができた。このような均一性の良いシリコン膜を用いて得られたTFET等の薄膜半導体素子は特性(例えば、モビリティ、しきい値電圧、サブスレッシュホールド特性等)が揃っており、このように均一な特性の素子を用いて形成された集積回路は歩留りが格段に向上した。

【0038】例えば、シフトレジスタ等の回路においては、次段に信号を伝達してゆく必要があるが、そのためにはしきい値電圧の絶対値が低く、かつ、揃っていることが望ましい。すなわち、1か所にでもしきい値電圧の絶対値が高い素子があれば、低い駆動電圧では、その素子のために、以後の回路に信号が伝達できないこととなる。すなわち、回路全体を駆動させるためには駆動電圧

12

を上げなければならない。逆に、全ての素子のしきい値電圧の絶対値が低く、かつ、揃っておれば、全体の駆動電圧を低くすることが可能である。同じことは、モビリティ(移動度)についても言える。上記の実施例においては、Nチャネル型のTFETについてのみ記述したが、Pチャネル型TFETにおいても同様な効果が得られることは明らかであろう。このように、本発明は工業上、有益である。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 実施例1の工程を示す。

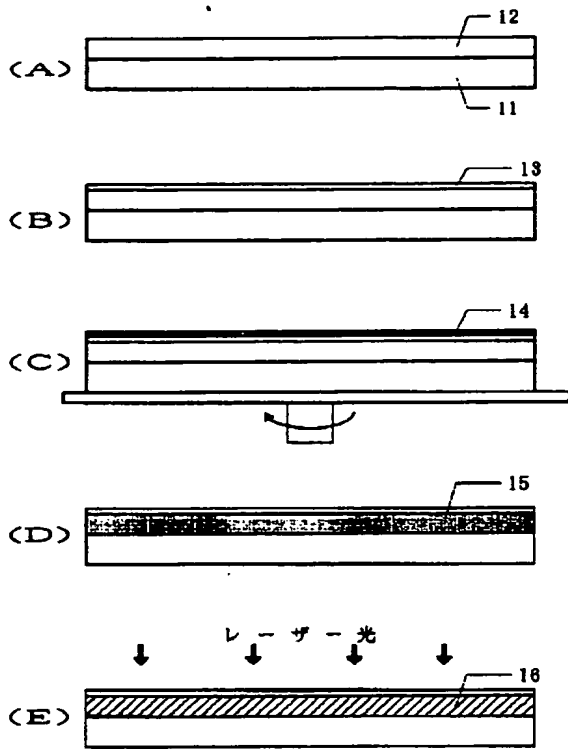
【図2】 実施例1のTFETの作製工程を示す。

【図3】 実施例2の工程を示す。

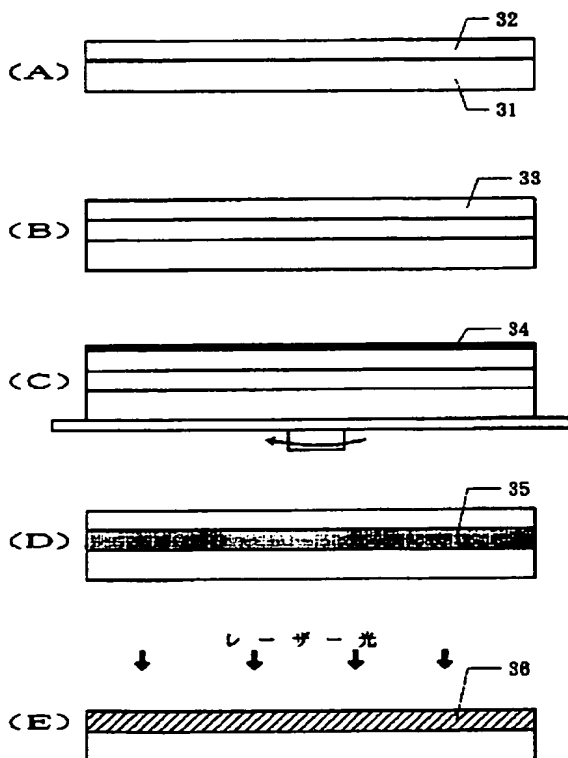
【符号の説明】

- 11・・・ガラス基板
- 12・・・アモルファスシリコン膜
- 13・・・酸化シリコン膜
- 14・・・酢酸ニッケル膜
- 15・・・水素出しが行われたアモルファスシリコン膜
- 20 16・・・結晶性シリコン膜
- 21・・・活性層
- 22・・・酸化シリコン膜
- 23・・・ゲイト電極
- 24・・・酸化物層
- 25・・・ソース/ドレイン領域
- 26・・・ドレイン/ソース領域
- 27・・・層間絶縁膜
- 28・・・電極
- 29・・・電極

【図 1】



【図 3】



【図 2】

